

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
S
74

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Toepassing van de ion-selectieve electrode voor de
bepaling van nitraat in gewas

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

W.H. van Solingen-van den Berg
P.A. van Dijk

Naaldwijk, maart 1977

Intern rapport no. 20

2235095

A
2
S
94

25
Hambrecht jr.
8564.

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Toepassing van de ion-selectieve electrode voor de
bepaling van nitraat in gewas

W.H. van Solingen-van den Berg
P.A. van Dijk

Naaldwijk, maart 1977

Intern rapport no. 20

Toepassing van de ion-selectieve electrode voor de bepaling van nitraat in gewas.

Inhoud: Inleiding

Principe van de selectieve electrode

Onderzoek: Apparatuur

Uitwerking voorschrift

Bepaling van nitraat in gewasmonsters van de uitwisselingsronde

Lineariteit

Responsietijd

Ionensterkte

Storing

Nauwkeurigheid

Vergelijking methoden

Duplicerbaarheid

Samenvatting

Literatuur

Figuur I t/m III

Bijlage I t/m VIII

W.H. van Solingen-van den Berg

P.A. van Dijk

Naaldwijk, februari 1977

Intern Rapport no. 20

Inleiding

De nitraatbepaling in gewasmonsters werd op het researchlaboratorium uitgevoerd volgens de methode, welke is opgenomen in Bijlage I en die in dit verslag wordt aangeduid met de xylenolmethode.

Deze methode is erg arbeidsintensief en tijdrovend. Met de ontwikkeling van de ion-selectieve electrode komt een bepalingmethode voorhanden, die tijdsbesparend en minder bewerkelijk zal zijn.

Bij bepaling van het nitraatgehalte in watermonsters en grondextracten met de selectieve electrode worden goede resultaten behaald (Solingen van-van den Berg & van Dijk 1973, 1974).

In de literatuur zijn enkele vermeldingen gevonden van bevredigende resultaten bij de bepaling van nitraat in gewas met de selectieve electrode. Om bovengenoemde redenen werd het zinvol geacht een onderzoek in te stellen naar de mogelijkheden tot bepaling van nitraat in gewas met behulp van de ion-selectieve electrode.

Principe van de selectieve electrode

De werking van de nitraatelectrode is gelijk aan de werking van de glaselectrode. Er ontstaat echter geen potentiaal door een glazen membraan, maar door een kunststof membraan, waarop zich een laagje in water onoplosbare vloeistof ("liquid ion exchanger") bevindt, die selectief is voor een bepaalde electrode. In de electrode bevindt zich een Ag/AgCl-draad. Deze draad steekt in een oplossing, die contact heeft met het vloeistofmembraan en een vast gehalte aan nitraat- en chloride-ionen bevat. Het chloride-ion in deze oplossing zorgt voor een constante potentiaal tussen deze oplossing en de Ag/AgCl-draad en het nitraation voor een stabiele potentiaal tussen de oplossing en de binnenzijde van het vloeistofmembraan.

Brengt men de electrode in een oplossing, die nitraationen bevat, dan ontstaat een andere electrodepotentiaal. Deze potentiaal is een maat voor het electrochemisch gebeuren aan het membraan.

Het gebeuren aan het membraan is niet volledig bekend, maar wordt wel als volgt verklaard:

Als de nitraatconcentratie van de inwendige oplossing van de electrode groter is dan de nitraatconcentratie van de uitwendige oplossing, ontstaat er een beweging van de nitraationen van de inwendige oplossing naar het membraan. Indien de nitraatconcentratie in de uitwendige oplossing groter is, ontstaat er een beweging van de nitraationen van de uitwendige oplossing naar het membraan. Deze beweging vindt plaats, totdat het evenwicht is bereikt.

De electrodepotentiaal wordt gegeven volgens de wet van Nernst:

$$E = E_0 - \frac{RT}{Z_{NO_3^-} F} \ln \frac{A_{NO_3^-} \text{ (buiten)}}{A_{NO_3^-} \text{ (binnen)}}$$

E = gemeten potentiaal ; E_0 = standaardpotentiaal

R = gasconstante : 8,3 Joule per $^{\circ}K$ en per gmol.

T = absolute temperatuur : $273^{\circ}C$; $Z_{NO_3^-}$ = waardigheid van het nitraation

F = Faraday : 96500 Coulomb per equivalent

$A_{NO_3^-}$ (binnen) is voor éénzelfde electrode constant.

Vereenvoudigd kan bovenstaande formule geschreven worden als:

$$E = E_0 - 59,16 \log A_{NO_3^-} \text{ (buiten) mV.}$$

Onderzoek

Apparatuur

Het onderzoek is uitgevoerd met een vloeistofelectrode, selectief voor nitraat; fabrikaat Corning catalogusnr. 476134. Als referentieëlectrode is gebruik gemaakt van een Corning calomelelectrode catalogusnr. 476109. De gebruikte millivoltmeter is digitaal, Corning model 101.

Uitwerking voorschrift

Van het Laboratorium voor Landbouwscheikunde te Wageningen is een voorschrift verkregen voor de bepaling van nitraat in gewasmonsters met behulp van de selectieve electrode. Dit voorschrift is opgenomen als Bijlage II en zal in dit verslag worden aangeduid met methode Wageningen.

Aan de hand van dit voorschrift is een standaardlijn gemeten en is in enkele gewasmonsters het nitraatgehalte bepaald. Gewijzigd werd de concentratie van de standaarden. De gebruikte standaardlijn liep van 1,4285-71,425 mmol NO_3^-/l , hetgeen omgerekend naar % NO_3^--N , bij een extractieverhouding van 1:50, overeenkomt met 0,1-5,0% NO_3^--N .

Dit traject is gekozen, omdat de nitraatconcentratie van het merendeel van de aangeboden monsters in dit gebied ligt. Toegevoegd is KH_2PO_4 0,2 m en de toevoeging van Al-hars is in eerste instantie achterwege gelaten.

De op deze wijze verkregen cijfers zijn vergeleken met de cijfers, verkregen bij toepassing van de xylenolmethode (Tabel I).

De standaardlijn is recht (figuur I).

Lab.nr.	% NO_3^--N		Lab.nr.	% NO_3^--N	
	electrode	xylenolmethode		electrode	xylenolmethode
5673	0,52	0,48	5683	0,52	0,52
5674	0,34	0,30	5684	0,64	0,49
5675	0,36	0,50	5685	0,42	0,38
5676	0,34	0,28	5686	0,30	0,31
5677	0,41	0,38	5687	0,36	0,36
5678	0,37	0,31	5688	0,36	0,35
5679	0,32	0,22	5689	0,26	0,25
5680	0,28	0,25	5690	0,16	0,11
5681	0,22	0,24	S1	0,38	0,41
5682	0,34	0,32	S3	0,78	0,70

Tabel I: Vergelijking resultaten nitraatbepaling met behulp van de electrode en de xylenolmethode.

Uit Tabel I blijkt, dat de cijfers van beide methoden redelijk met elkaar overeenkomen, ondanks het feit, dat de harstoevoeging achterwege is gelaten.

Vervolgens is de invloed van toevoeging van Al-hars nagegaan. Volgens Paul & Carlson (1968) wordt door de toevoeging van Al-hars storing voorkomen van HCO_3^- en bepaalde zure organische anionen, zoals citraat. Deze toevoeging verlaagt de pH van ca. 6 tot ca. 4, waardoor de HCO_3^- wordt omgezet en Al vormt complexen met zure organische anionen. Bij de genoemde lage pH wordt de ionisatie van organische zuren onderdrukt en de kans op storing neemt af.

Het nitraatgehalte werd nu bepaald met behulp van de electrode met en zonder toevoeging van Al-hars aan het extract/ KH_2PO_4 -mengsel.

De gebruikte hars was Dowex 50W-X8 (20-50 mesh). Deze hars werd van de H^+ -vorm in de Al-vorm gebracht als volgt. 7 g hars werd gedurende een nacht weggezet in 100 ml $KAL(SO_4)_2$ -oplossing. De $KAL(SO_4)_2$ -oplossing bevatte 10 g $KAL(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ per 100 ml. Daarna werd de hars uitgespoeld tot SO_4^{2-} -vrij met gedemineraliseerd water. De resultaten van de metingen zijn opgenomen in Tabel II.

Lab.nr.	% NO ₃ -N			Lab.nr.	% NO ₃ -N		
	electrode		xylenol- methode		electrode		xylenol- methode
	-Al-hars	+Al-hars			-Al-hars	+Al-hars	
6230	0,43	0,42	0,42	6313	0,73	0,74	0,84
6231	0,43	0,40	0,41	6347	1,45	1,42	1,54
6240	0,85	0,84	0,86	6348	0,84	1,02	1,00
6241	0,85	0,86	0,84	6387	0,86	0,88	0,88
6242	0,79	0,80	0,76	6388	0,43	0,46	0,48
6243	0,76	0,80	0,72	S1	0,37	0,38	0,41
6244	0,85	0,92	0,84	S2	0,06	0,06	0,05
6245	0,94	0,96	1,08	S3	0,65	0,66	0,70
6246	0,79	0,84	0,78	S4	0,02	0,01	0,00
6247	0,82	0,88	0,84	S5	0,85	0,89	0,96

Tabel II: Resultaten nitraatbepaling met behulp van de electrode met en zonder Al-hars en xylenolmethode.

Uit tabel II blijkt, dat toevoeging van Al-hars geen invloed uitoefent op de bepaling. De toevoeging van Al-hars is niet aantrekkelijk. Het regenereren van de hars maakt de verder snel uit te voeren bepaling met de electrode bewerkelijk. Nogmaals werd nu in een aantal gewasmonsters het nitraatgehalte bepaald met behulp van de electrode, zonder toevoeging van Al-hars. In Tabel III zijn de aldus verkregen cijfers vergeleken met de resultaten van de xylenolmethode.

Lab.nr.	% NO_3-N		Lab.nr.	% NO_3-N	
	electrode	xylenolmethode		electrode	xylenolmethode
6356	0,26	0,28	6673	0,42	0,40
6357	0,50	0,56	6690	0,48	0,61
6358	0,76	0,65	6691	0,82	0,83
6359	0,03	0,03	6224	0,68	0,61
6360	0,12	0,12	6226	0,40	0,37

% NO ₃ -N			% NO ₃ -N		
Lab.nr.	electrode	xylenolmethode	Lab.nr.	electrode	xylenolmethode
6361	0,35	0,36	6227	0,36	0,32
6362	0,67	0,68	6228	0,38	0,36
6363	1,09	1,12	6229	0,45	0,34
6364	1,30	1,33	5556	0,08	0,09
6672	0,38	0,38	5557	0,05	0,06

Tabel III: Resultaten bepaling met de electrode zonder toevoeging van Al-hars en xylenolmethode.

Ook in Tabel III wordt weer een goede overeenkomst gevonden tussen beide methoden. Evenals in Tabel I en II komen in Tabel III enkele slechte overeenkomsten tussen de cijferparen voor. Bij deze paren ligt de bepaling met de electrode afwisselend hoger en lager. Voor deze gevallen kan daarom worden gedacht aan een bepalingsfout, hetzij van de electrodebepaling, hetzij van de xylenolbepaling. De overeenkomsten tussen de beide methoden zijn zodanig, dat de cijfers zonder bezwaar gemiddeld kunnen worden. Daarom kan uit Tabel I, II en III worden geconcludeerd, dat de nitraatbepaling met behulp van de electrode een acceptabele vervanging van de xylenolmethode is, waarbij de methode Wageningen kan worden toegepast. De toevoeging van Al-hars blijkt niet noodzakelijk, vanwege de goede overeenkomst tussen meting met en zonder toevoeging van hars. Zoals reeds is opgemerkt is het gebruik van hars niet aantrekkelijk. Bovendien wordt door Barker (1974) aangeraden, het gebruik van hars indien mogelijk achterwege te laten, in verband met verontreiniging van het membraan.

Bepaling van nitraat in gewasmonsters van de uitwisselingsronde.

Een slechte overeenkomst is gevonden tussen de cijfers, gevonden bij bepaling met de selectieve electrode en de gemiddelde resultaten van de deelnemende laboratoria, bij NO₃-bepaling in de monsters van de uitwisselingsronde (Tabel IV). De uitwisselingsronde wordt georganiseerd door het Laboratorium voor Landbouwscheikunde te Wageningen. Hierbij vindt uitwisseling van analyseresultaten en monsters (zowel grond- als gewas-) plaats tussen diverse laboratoria in binnen- en buitenland.

Lab.nr.	mmol NO ₃ /100 g gewas		Lab.nr.	mmol NO ₃ /100 g gewas	
	electrode	uitwisselingsronde		electrode	uitwisselingsronde
6395	55,6	44,6	7516	43,0	36,6
6396	2,2	0,2	7517	1,6	0,1
6397	1,1	0,2	7518	1,5	0,2
6398	6,3	4,0	7519	0,9	0,1
6399	0,8	0,1	7520	3,7	2,3
6400	2,1	0,3	7521	1,5	0,2

Tabel IV: Resultaten van de bepaling met de electrode en gemiddelde resultaten deelnemende laboratoria uitwisselingsronde in mmol NO₃/100 g gewas.

Gebruik van Al-hars en de door Paul & Carlson (1968) aanbevolen Ag-hars gaf geen verbetering (Tabel V).

Lab.nr.	mmol NO ₃ /100 g gewas		Lab.nr.	mmol NO ₃ /100 g gewas	
	electrode	resultaten		electrode	resultaten
	+Al-hars, +Ag-hars	uitwisselingsronde		+Al-hars, +Ag-hars	uitwisselingsronde
6295	0,2	0,1	6849	0,2	0,2
6296	1,3	0,1	6850	0,9	0,1
6297	0,7	0,1	6851	16,4	14,0
6298	27,7	25,7	6852	50,0	44,2
6299	1,3	0,1	6853	0,7	0,1
6300	1,3	0,6	6854	0,8	0,1

Tabel V: Resultaten bepaling met de electrode bij gebruik van Al- en Ag-hars en resultaten uitwisselingsronde.

De oorzaak van de slechte overeenkomst tussen de bepaling met de electrode en de resultaten van de uitwisselingsronde kan worden gezocht in de soort van het gewas. De monsters van de uitwisselingsronde zijn afkomstig van gewassen, welke over het algemeen in "Naaldwijk" niet worden aangeboden voor onderzoek, bijvoorbeeld kokosnootpalmbiad, rubberblad, ananas, appelblad enz. Dressel (1976) constateerde, dat bij nitraatbepaling met de electrode geen moeilijkheden werden ondervonden bij metingen in grassoorten, sla en spinazie. Bij sommige plantensoorten uit de familie der kruisbloemigen (o.a. koolsoorten) is er kans op storing. Deze kans schijnt gedeeltelijk afhankelijk te zijn van de leeftijd van de plant. De auteur raadt aan, vooraf te onderzoeken of gebruik van de

selectieve electrode voor een bepaalde gewassoort mogelijk is. Een goede overeenkomst wordt in Tabel IV en V gevonden voor de monsters 6395, 7516, 6298, 6851 en 6852. Deze monsters zijn ingezonden door "Naaldwijk" en zijn respectievelijk afkomstig van anjer, chrysant, fresia, meloen en leeuwebek. De goede overeenkomst kan zijn oorzaak vinden in de soort van het gewas of de veel hogere nitraatconcentratie van deze monsters in vergelijking met de andere monsters. Een andere oorzaak voor de slechte overeenkomsten in Tabel IV en V kan namelijk zijn, dat de nitraatconcentratie van de monsters van de uitwisselingsronde bijzonder laag is. Indien de cijfers van Tabel IV en V worden omgerekend naar $\% \text{NO}_3\text{-N}$, wordt voor de resultaten van de uitwisselingsronde een gehalte gevonden van 0,001-0,06 $\% \text{NO}_3\text{-N}$. Het gemiddeld gehalte is 0,007 $\% \text{NO}_3\text{-N}$. Bij deze berekening zijn de monsters 6395 enz. buiten beschouwing gelaten.

Bij de bepaling met de electrode stelt het evenwicht zich bij lage gehalten zeer langzaam in, met als gevolg een lange responsietijd en een moeilijk te bepalen moment van aflezing. In de handleiding van de nitraatelectrode wordt als detectiegrens opgegeven 10^{-6} m KNO_3 , hetgeen overeenkomt met 7×10^{-5} $\% \text{NO}_3\text{-N}$. Vanwege de detectiegrens moeten metingen van het niveau van de monsters van de uitwisselingsronde nog mogelijk zijn. De gehalten zijn echter zodanig laag, dat ze voor het onderzoek in "Naaldwijk" niet interessant meer zijn. Het verschil tussen de bepaling met de electrode en resultaten uitwisselingsronde is dan onbelangrijk. Bij beschouwing van het voorafgaande lijkt het waarschijnlijk, dat moeilijkheden bij de nitraatbepaling met behulp van de electrode voor zullen komen bij gewassen, die normaal niet in "Naaldwijk" worden onderzocht en die tevens een zeer lage NO_3 -concentratie hebben. Aangezien voor het NO_3 -onderzoek in Naaldwijk de gehalten beneden 0,1 $\% \text{NO}_3\text{-N}$ al minder interessant zijn, leek het onnodig een onderzoek uit te voeren naar de mogelijkheid tot bepaling van de zeer lage nitraatgehalten. Indien het noodzakelijk is een nitraatbepaling te ontwikkelen voor zeer lage gehalten, zal misschien naar een andere methode gezocht moeten worden.

Lineariteit

In de handleiding van de nitraatelectrode wordt een lineair traject aangegeven van 10^{-5} tot 10^{-1} m KNO_3 , hetgeen overeenkomt met 0,0007 - 7 $\% \text{NO}_3\text{-N}$. Een standaardlijn is gemeten van 0,001 - 10,0 $\% \text{NO}_3\text{-N}$.

Aangezien de standaarden evenals de monsters 1:1 vermengd worden met KH_2PO_4 komt dit neer op een concentratie van 0,0005 - 5 % $\text{NO}_3\text{-N}$. De standaardlijn was recht tot 0,005 % $\text{NO}_3\text{-N}$ (\approx 0,0025 % $\text{NO}_3\text{-N}$). Deze standaardlijn is opgenomen in Figuur II.

Het lineair traject is dus kleiner dan door de handleiding is aangegeven. Het merendeel der monsters heeft een nitraatconcentratie, die ligt tussen 0,1 - 2,0 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Meestal zal volstaan kunnen worden met een standaardlijn van 0,1 - 5,0 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Indien de monsters een concentratie hebben beneden 0,1 % $\text{NO}_3\text{-N}$ kan gebruik worden gemaakt van een standaardlijn van 0,1 - 1,0 % $\text{NO}_3\text{-N}$, zonodig van 0,01 - 5,0 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Deze lijn is recht, zoals blijkt uit Figuur II.

Responsietijd

De responsietijd is afhankelijk van de nitraatconcentratie. Naarmate de nitraatconcentratie hoger is, is de responsietijd korter. Voor een nitraatconcentratie van 0,01 % $\text{NO}_3\text{-N}$ is een responsietijd gevonden van enkele minuten aflopend naar bijna directe aflezing voor een concentratie van 1 % $\text{NO}_3\text{-N}$ en hoger. Indien een monster met een zeer lage concentratie wordt gemeten na een monster met een hoge concentratie resulteert dit in een langere responsietijd. Afgelezen is steeds, als na het met de hand in beroering brengen van het te meten mengsel, tweemaal achtereenvolgende dezelfde uitslag werd verkregen in één decimaal. De aflezing vond plaats, als het mengsel in rust was. De aflezing werd genoteerd in gehele getallen. Het bleek, dat op deze wijze de meest bevredigende resultaten werden verkregen.

Roeren tijdens de metingen gaf geen verbetering in responsietijd. Aangezien roeren problemen geeft, bijvoorbeeld temperatuurinvloed bij electrisch roeren en onregelmatig roeren bij waterroerders door verschillen in waterdruk, is roeren niet aantrekkelijk.

De millivoltmeter, Corning model 101 biedt de mogelijkheid dadelijk in concentratie af te lezen. De responsietijd van enkele minuten bij lage gehalten bemoeilijkt het instellen van de millivoltmeter. Daarom is afgezien van aflezing in concentratie. Afgelezen is steeds in mV, waarbij via een ijkcurve de concentratie is bepaald.

Bewaren van het extract gedurende vierentwintig uur bleek een negatieve invloed te hebben op de responsietijd en op de overeenkomst tussen de bepaling met de electrode en de xylenolmethode. Van enkele gewasmonsters is het nitraatgehalte bepaald, direct en na 24 uur bewaren van het extract. Het extract is tevens drie dagen bewaard. Na bewaring van 3 dagen was het extract erg troebel en werd pipetteren bijna onmogelijk

door luchtbelllen in het extract. Metingen in het extract na bewaring van drie dagen zijn daarom niet uitgevoerd. In Tabel VI zijn de resultaten vergeleken van meting direct en na 24 uur bewaren van het extract.

Lab.nr.	% NO ₃ -N		
	bepaling met de electrode		xylenolmethode
	meting direct	meting na 24 uur bewaren extract	
6224	0,59	0,64	0,61
6226	0,35	0,37	0,37
6227	0,33	0,36	0,32
6228	0,35	0,39	0,36
6229	0,34	0,36	0,34
6230	0,44	0,49	0,42
6231	0,42	0,51	0,41
6240	0,84	0,98	0,86
6241	0,83	0,92	0,84
6244	0,86	0,94	0,84

Tabel VI: Vergelijking electrodemeting kort na extractbereiding en na bewaren van het extract gedurende 24 uur en xylenolmethode.¹ Uit tabel VI blijkt, dat na 24 uur bewaren van het extract zonder uitzondering een hoger nitraatgehalte is gevonden. Gezien de ervaring met bewaring van het extract gedurende drie dagen wordt gedacht aan microbiologische werking en moet worden gesteld, dat het extract beperkt houdbaar is. De genoemde langere responsietijd na bewaring kan hiervan ook een gevolg zijn. In verband daarmee, is het raadzaam de extractbereiding en meting op dezelfde dag te doen plaatsvinden. Tevens bleek, dat de KH₂PO₄-oplossing niet te lange tijd van te voren moet worden toegevoegd. Indien er te veel tijd (in de orde van een halve dag) verstreek tussen KH₂PO₄-toevoeging en meting kwamen soms slechte overeenkomsten tussen enkelvoud en duplo voor.

Ionensterkte

De metingen met de selectieve electrode zijn activiteitsmetingen (Cammann, 1973). De activiteit is de concentratie x de activiteitsfactor. De activiteitsfactor is afhankelijk van de ionensterkte van de oplossing. De ionensterkte van een oplossing is gedefinieerd als:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$
 Hierbij is c_i de concentratie van het ion in g/mol/l en z_i de lading van het ion. De activiteitsfactor van een ion kan berekend

worden met de formule: $-\log f_a = \frac{0.5085 Z A^2 \sqrt{I}}{1 + 0.3281 \alpha_A \sqrt{I}}$, hierbij is α_A de diameter van het ion in Å. (Skoog & West, 1969).

Aangezien de interesse uitgaat naar de concentratie van nitraat en niet naar de activiteit en monsters en standaarden alle een verschillende ionensterkte hebben, is het noodzakelijk een methode te vinden, waarbij òf de concentratie berekend òf direct gemeten kan worden. Berekening van de concentratie is alleen mogelijk, als van de monsters de ionensterkte bekend is. Deze is echter onbekend en kan ook niet eenvoudig worden berekend. Directe meting van de concentratie is mogelijk, indien alle monsters en standaarden dezelfde ionensterkte hebben. Van zowel monsters als standaarden wordt immers de activiteit gemeten en voor beide geldt dan dezelfde activiteitscoëfficiënt. Bij uitzetten van de standaardlijn in concentratie kan dan van de monsters dadelijk de concentratie worden afgelezen. Om monsters en standaarden dezelfde ionensterkte te geven, wordt bij gebruik van selectieve elektroden de zogenaamde ISA (ionic strength adjustor)-oplossing toegevoegd. Deze ISA-oplossing is een oplossing met een hoge ionensterkte. De ionensterkte van deze oplossing moet voldoende hoog zijn om de eigen ionensterkte van monsters en standaarden als het ware te "verdrinken".

Bij de methode Wageningen vervult het KH_2PO_4 0,2 m kennelijk deze rol van ISA-oplossing. De ionensterkte van een 1:50 gewas/waterextract is onbekend en kan ook niet eenvoudig worden bepaald of berekend. Daarom kan niet theoretisch worden nagegaan of KH_2PO_4 0,2 m een voldoende hoge ionensterkte heeft om als ISA te worden gebruikt. Aangezien echter een goede overeenkomst tussen de bepaling met de elektrode en de xylénol-methode wordt gevonden, wordt deze berekening niet nodig geacht.

Storing

In de handleiding van de elektrode worden als belangrijkste storende ionen genoemd: ClO_4^- , J^- , Br^- en Cl^- . De aanwezigheid van ClO_4^- -ionen in de extracten lijkt verwaarloosbaar. Wat J^- , Br^- en Cl^- betreft zijn de selectiviteitsconstanten empirisch bepaald, omdat in het verleden is gebleken, dat de gegeven selectiviteitsconstanten in de elektrodehandleidingen weleens afwijken van de langs empirische weg gevonden constanten. De selectiviteitsconstante is de term k in de formule:

$$E = E_0 - 59,16 \log(a_{\text{NO}_3^-} + \sum k a_s^{Z_{\text{NO}_3^-}/Z_s}), \text{ gegeven door Cammann (1973),}$$

waarbij a_s de activiteit en Z_s de waardigheid van het storend ion is. Voor de bepaling van de selectiviteitsconstante werd eerst de potentiaal gemeten van een oplossing van KNO_3 van een bekende concentratie en daarna van een kaliumoplossing van het gewenste ion van dezelfde concentratie. Uit het potentiaalverschil kan dan de waarde van de selectiviteitsconstante worden berekend (Cammann, 1973). Een rekenvoorbeeld is gegeven in Bijlage III.

In Tabel VII worden de selectiviteitsconstanten, die in de handleiding worden gegeven en die empirisch zijn gevonden met elkaar vergeleken. Voor chloride en jodide komen beide redelijk met elkaar overeen. Voor bromide wordt een wat grotere afwijking gevonden.

selectiviteitsconstante van:	gegeven in handleiding	empirisch gevonden
jodide	25,6	21,9
bromide	0,01	0,15
chloride	4×10^{-3}	5×10^{-3}

Tabel VII: Vergelijking selectiviteitsconstanten gegeven in handleiding en bij empirische bepalingen.

In de geraadpleegde literatuur wordt weinig of geen aandacht besteed aan storing door bromide of jodide. Verschillende auteurs besteden wel aandacht aan de storing van chloride bij de nitraatbepaling met de ion-selectieve electrode (Barker, 1974; Paul & Carlson, 1968; Dressel, 1976). Paul & Carlson (1968) vermelden, dat normaal in gewas CL-concentraties voorkomen van 0,5 - 2 % met een enkele uitschieter tot 10 %. Zij constateerden, dat 2 % CL of meer een fout van 10 % en hoger gaf bij concentraties van 0,05 % $\text{NO}_3\text{-N}$ en minder. Boven ongeveer 0,1 % $\text{NO}_3\text{-N}$ is de CL-storing gering, zelfs bij 5 % CL en meer. Zij adviseren, bij concentraties van 0,05 % $\text{NO}_3\text{-N}$ en 2 % of meer CL, verwijdering van chloride. Deze verwijdering vindt plaats door uitwisseling met Ag-hars. Van ongeveer 150 gewasmonsters, waarin zowel het chloride-, als het nitraatgehalte is bepaald, werd nu de verhouding chloride/nitraat berekend, teneinde de mogelijkheid en omvang van chloridestoring in de praktijk na te gaan. De chloride- en nitraatgehalten zijn opgenomen in Bijlage IV. Als grootste uitschieter werd een gehalte van 1,09 % CL tegen 0,01 % $\text{NO}_3\text{-N}$ gevonden voor monster 8609. Voor monster 8408 wordt een verhouding % CL/% $\text{NO}_3\text{-N}$ gevonden van 27. In deze orde van grootte komt vaker een verhoudingsgetal voor. Boven de reeds genoemde interessegrens van 0,1 %

$\text{NO}_3\text{-N}$ is de grootste uitschieter monster 8045 met een gehalte van 5,19 % Cl tegen 0,26 % $\text{NO}_3\text{-N}$, verhoudingsgetal 20. Een gemiddeld gehalte is gevonden van 1,89 % Cl tegen 0,89 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Met behulp van de formule $E = E_0 - 59,16 \log (a_{\text{NO}_3} + k_{\text{aCl}})$ is de afwijking door Cl-storing in % berekend voor de vier bovengenoemde chloride/nitraat-verhoudingen. De chloridestoring in % (relatief) en in % $\text{NO}_3\text{-N}$ (absoluut) van deze vier extreme monsters, wat betreft de chloride/nitraat-verhouding, wordt gegeven in Tabel VIII. Een rekenvoorbeeld is opgenomen in Bijlage V.

Lab.nr.	% $\text{NO}_3\text{-N}$	% Cl	Cl-storing in %	Cl-storing in % $\text{NO}_3\text{-N}$
8045	0,26	5,19	3,9	0,01
8408	0,09	2,45	5,4	0,005
8609	0,01	1,09	21,1	0,002
gem.	0,89	1,89	0,4	0,004

Tabel VIII: Cl-storing in % en in % $\text{NO}_3\text{-N}$ door aanwezig chloride.

Uit Tabel VIII blijkt, dat de Cl-storing in % nogal oploopt, vooral bij gehalten beneden 0,1 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Als deze storing wordt omgerekend naar % $\text{NO}_3\text{-N}$, blijkt dat hoogstens een afwijking van 0,01 % $\text{NO}_3\text{-N}$ wordt veroorzaakt. Aangezien de cijfers in Tabel VIII de grootste uitschieters zijn wat betreft de chloride/nitraatverhouding uit ongeveer 150 monsters en gemiddeld een kleine Cl-storing van 0,4 % werd gevonden, kan worden geconcludeerd, dat storing door chloride verwaarloosbaar is. Toepassing van de door Paul & Carlson (1968) genoemde Ag-harstoevoeging wordt dan ook niet nodig geacht.

Nauwkeurigheid

De millivoltmeter, Corning model 101, is af te lezen op 0,1 mV. Vanwege het wat onstabiele evenwicht wordt afgelezen op gehele getallen. De afleesnauwkeurigheid in % $\text{NO}_3\text{-N}$ is berekend uit Figuur III. Op deze wijze is een nauwkeurigheid berekend van 0,01 % voor 0,1 - 0,4 % $\text{NO}_3\text{-N}$, van 0,02 % voor 0,4 - 0,8 % $\text{NO}_3\text{-N}$ en van 0,03 % voor 0,8 - 1,0 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Voor 1,0 - 2,0 % $\text{NO}_3\text{-N}$ geldt weer een nauwkeurigheid van 0,01 % enz. zie Figuur III. Uit bovengenoemd gegeven moet worden geconcludeerd, dat de nitraatgehalten slechts op 0,05 % $\text{NO}_3\text{-N}$ nauwkeurig kunnen worden opgegeven. In de praktijk worden de nitraatgehalten echter altijd opgegeven in twee decimalen, hoofdzakelijk ten behoeve van de uniformiteit van alle cijfers. Indien niet uit het oog wordt verloren, dat deze nauwkeurigheid wat te rooskleurig wordt voorgesteld, is dit wel toelaatbaar. Voor het gebruik van de nitraatcijfers in de praktijk geeft een

opgegeven gehalte van bijvoorbeeld 0,58 % $\text{NO}_3\text{-N}$, dat strikt genomen moet zijn $0,58 \pm 0,02$ geen problemen.

Vergelijking methoden

Het verband tussen de nitraatbepaling met behulp van de selectieve electrode en de xylenolmethode is weer te geven als volgt:

$$y = 1,0423 x - 0,0193$$

$$r = 0,985, \text{ waarbij } n = 102$$

In de regressievergelijking is x = nitraatgehalte, bepaald met de electrode

y = nitraatgehalte, bepaald door middel van de xylenolmethode.

De cijfers, waarvan de regressievergelijking en de correlatiecoëfficiënt zijn berekend, zijn de cijfers van Tabel I, II, III en VI, aangevuld met nog enkele andere. Al deze resultaten zijn tesamen opgenomen in Bijlage VI. Uit de regressievergelijking blijkt, dat de nitraatbepaling met de electrode en de xylenolmethode zeer goed met elkaar overeenkomen. Uit de correlatiecoëfficiënt blijkt, dat er een zeer betrouwbaar verband tussen beide methoden bestaat. Het is daarom verantwoord de arbeidsintensieve xylenolmethode te vervangen door de eenvoudig uitvoerbare bepaling met de electrode. Hierbij moet echter enige waakzaamheid worden betracht, vanwege de slechte overeenkomst van beide methoden bij nitraatbepaling in de monsters van de uitwisselingsronde. Het is raadzaam voor nitraatbepaling in voor "Naaldwijk" "vreemde" gewassen, eventueel een steekproef uit te voeren door toepassing van de xylenolmethode. Een voorschrift voor de nitraatbepaling met behulp van de selectieve electrode is opgesteld. Dit voorschrift is opgenomen in Bijlage VII.

Duplicerbaarheid

Volgens voorschrift is nu van een aantal monsters in duplo het nitraatgehalte bepaald met de electrode. Uit deze gegevens is de duplicerbaarheid berekend. Hiervoor zijn de cijfers in twee klassen verdeeld, van 0,01 - 1,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$ en van 1,00 - 3,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$. Deze cijfers zijn opgenomen in Bijlage VIII.

Bij de berekening van de dupliceerbaarheid is gevonden:

0,01 - 1,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$ $s = 0,015$

v.c. = 3,8 %

1,00 - 3,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$ $s = 0,041$

v.c. = 2,1 %

De monsters 8051, 8053 en 8054 zijn bij de berekening buiten beschouwing gelaten, omdat het verschil tussen enkelvoud en duplo buiten de 3S-grens viel. De gevonden standaardafwijkingen en variatiecoëfficiënten zijn voldoende laag, zodat geconcludeerd kan worden, dat de dupliceerbaarheid van de nitraatbepaling met behulp van de electrode goed is.

Samenvatting

De nitraatbepaling in gewas kan met behulp van de ion-selectieve electrode eenvoudig, snel en voor het beoogde doel voldoende nauwkeurig worden uitgevoerd, met uitzondering van de gewasmonsters van de uitwisselingsronde. Voor deze monsters worden over het algemeen te hoge waarden gevonden in vergelijking met de xylenolmethode. Voor monsters, die normaal in "Naaldwijk" worden onderzocht, is deze afwijking niet geconstateerd. Daarom is een voorschrift opgesteld, aan de hand waarvan de laatstgenoemde monsters kunnen worden onderzocht. Vanwege het voor ons geringe belang van nitraatbepaling in de "vreemde" gewasmonsters van de uitwisselingsronde is naar de mogelijkheid van nitraatbepaling in deze monsters geen verder onderzoek gedaan.

Er is een lineair verband gevonden tussen de nitraatconcentratie en de afgelezen mV van 0,005 - 10 % $\text{NO}_3\text{-N}$.

De responsietijd is voldoende kort.

Wat betreft de invloed van de ionensterkte, lijkt de toevoeging van KH_2PO_4 0,2 m te voldoen.

Belangrijke storing is niet aangetoond.

Er is een goede correlatie gevonden tussen de nieuw in te voeren bepaling met de electrode en de tot nu toe toegepaste xylenolmethode.

Voor de bepaling met de electrode is de standaardafwijking tussen de duplo's voldoende laag.

Geconstateerd is, dat vervanging van de xylenolmethode door de bepaling met de electrode verantwoord is, vanwege de goede resultaten, die met de laatstgenoemde zijn behaald. Tevens is vervanging gewenst, vanwege de snellere en eenvoudiger uitvoerbaarheid van de bepaling met de electrode. Hierbij moet men wel attent zijn, wat betreft nitraatbepaling in "vreemde" gewassen. Daarom is voorgesteld om bij de bepaling in voor Naaldwijk "nieuwe" gewassen een steekproef uit te voeren door vergelijking van de bepaling met de electrode en de xylenolmethode.

Literatuur

Anonymus

Technical information: Corning liquid ion exchange nitrate electrode,
catalog no. 476134

Corning Glass Works, Medfield, Massachusetts

Barker, A.V.

Nitrate determination in soil, water and plants

Massachusetts Agr. Exp. St., Bull. 611 (1974) 22-26

Cammann, K.

Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden

Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1973, 226 pp

Dressel, J.

Ueber die Einsatzmöglichkeit ionensensitiver Elektroden in der Boden -
und Pflanzenanalyse

Landwirtsch. Forsch. Sonderh. 33, Kongressband 1976, 1-18

Paul, J.L. & R.M. Carlson

Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode

J. Agr. Food Chem. 16 (1968) 766-768

Skoog, D.A. & D.M. West

Fundamentals of analytical chemistry

Holt, Rinehart & Winston, London, 1969, 835 pp

Solingen - van den Berg, W.H. van & P.A. van Dijk

De bepaling van nitraat met de specifieke electrode

Proefstn. Groenten - Fruitt. Glas, Naaldwijk, Intern Rapp. (1973) 8 pp

Solingen - van den Berg, W.H. van & P.A. van Dijk

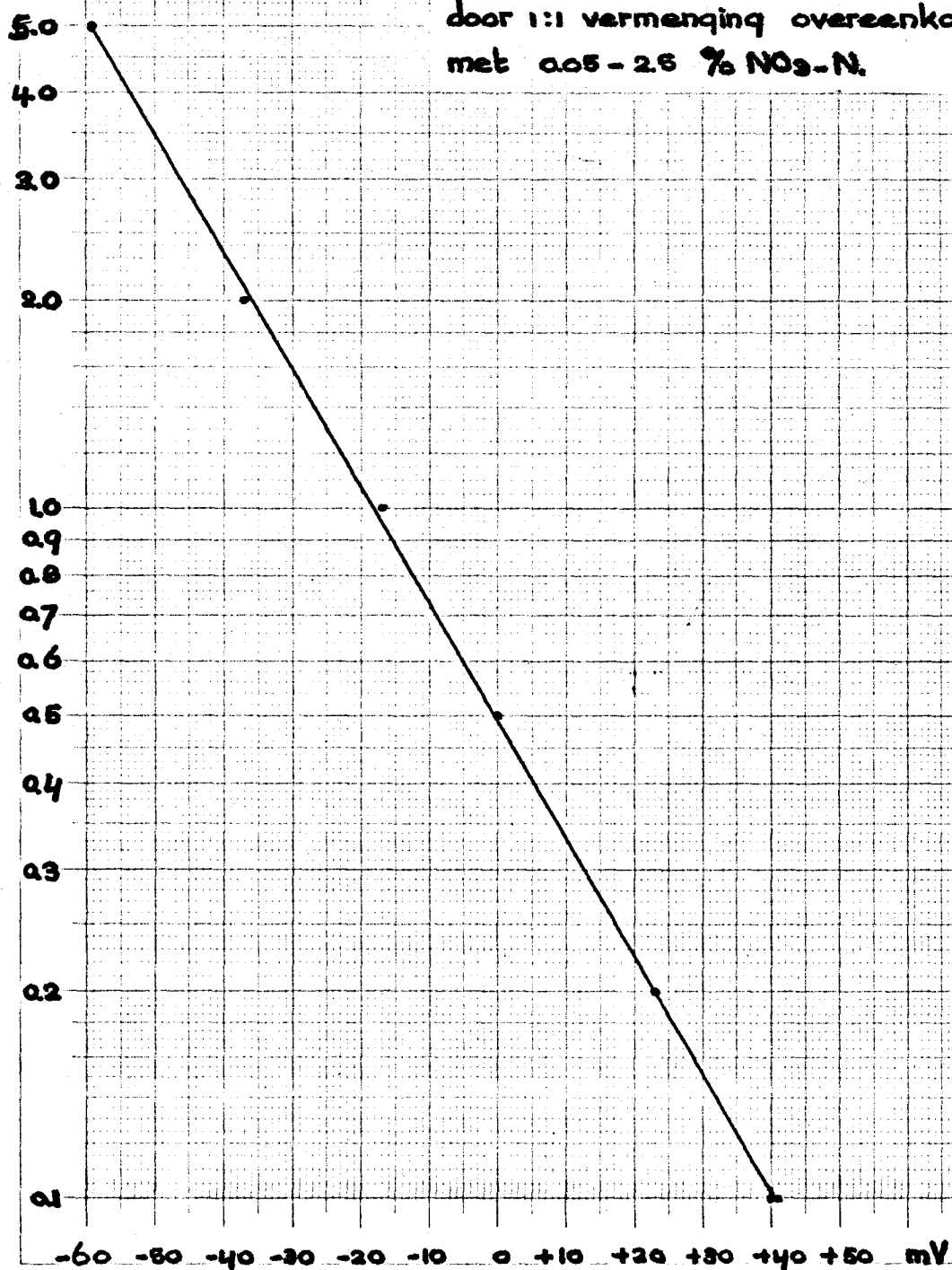
Aanvulling NO₃-verslag (De bepaling van nitraat met de specifieke elec-
trode)

Proefstn. Groenten - Fruitt. Glas, Naaldwijk, Intern Rapp. (1974) 13 pp

% $\text{NO}_3\text{-N}$
(1:50 extract)

Figuur I

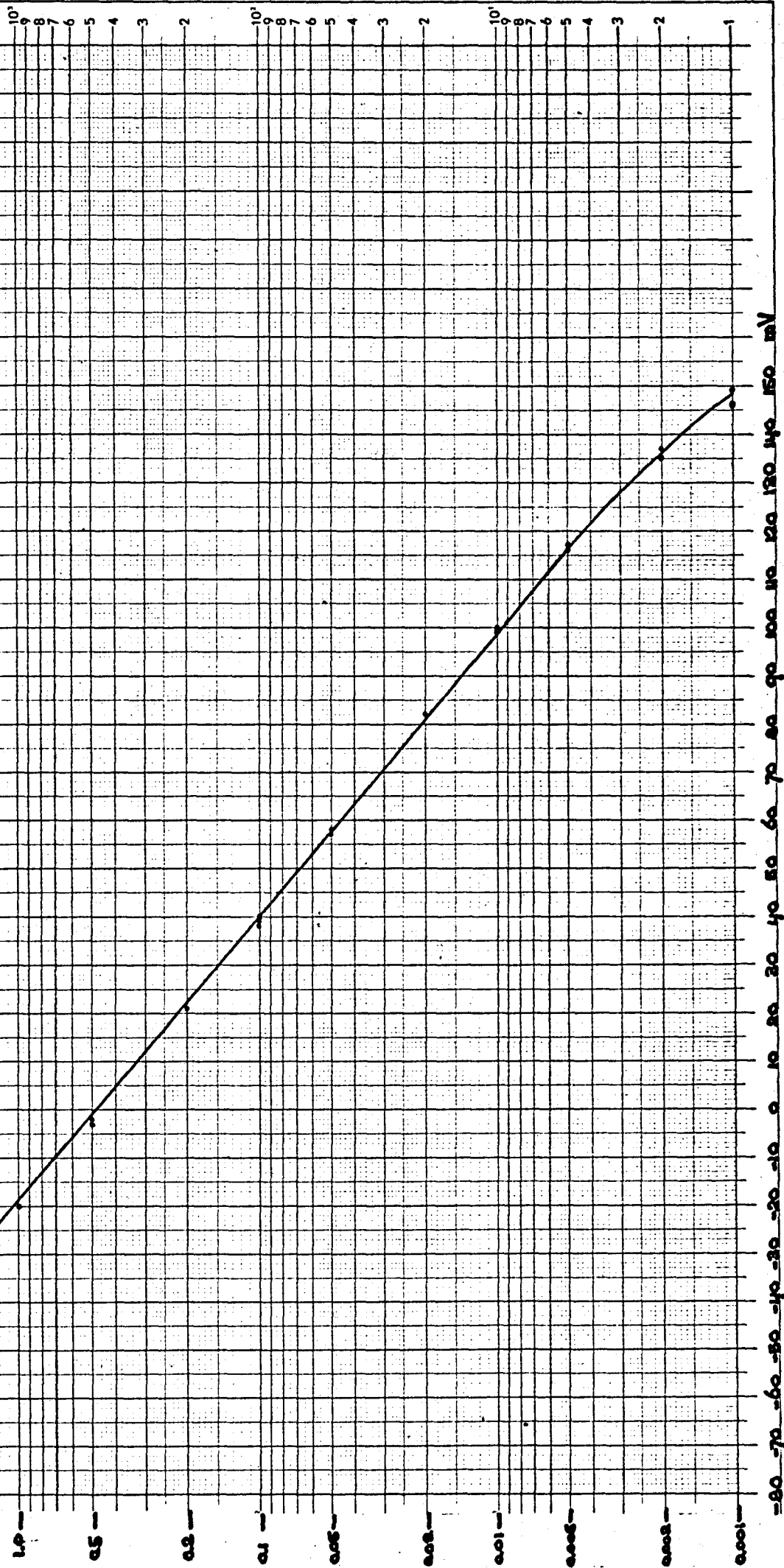
standaardlijn van 0.1 - 5.0 % $\text{NO}_3\text{-N}$,
door 1:1 vermenigving overeenkomend
met 0.05 - 2.5 % $\text{NO}_3\text{-N}$.



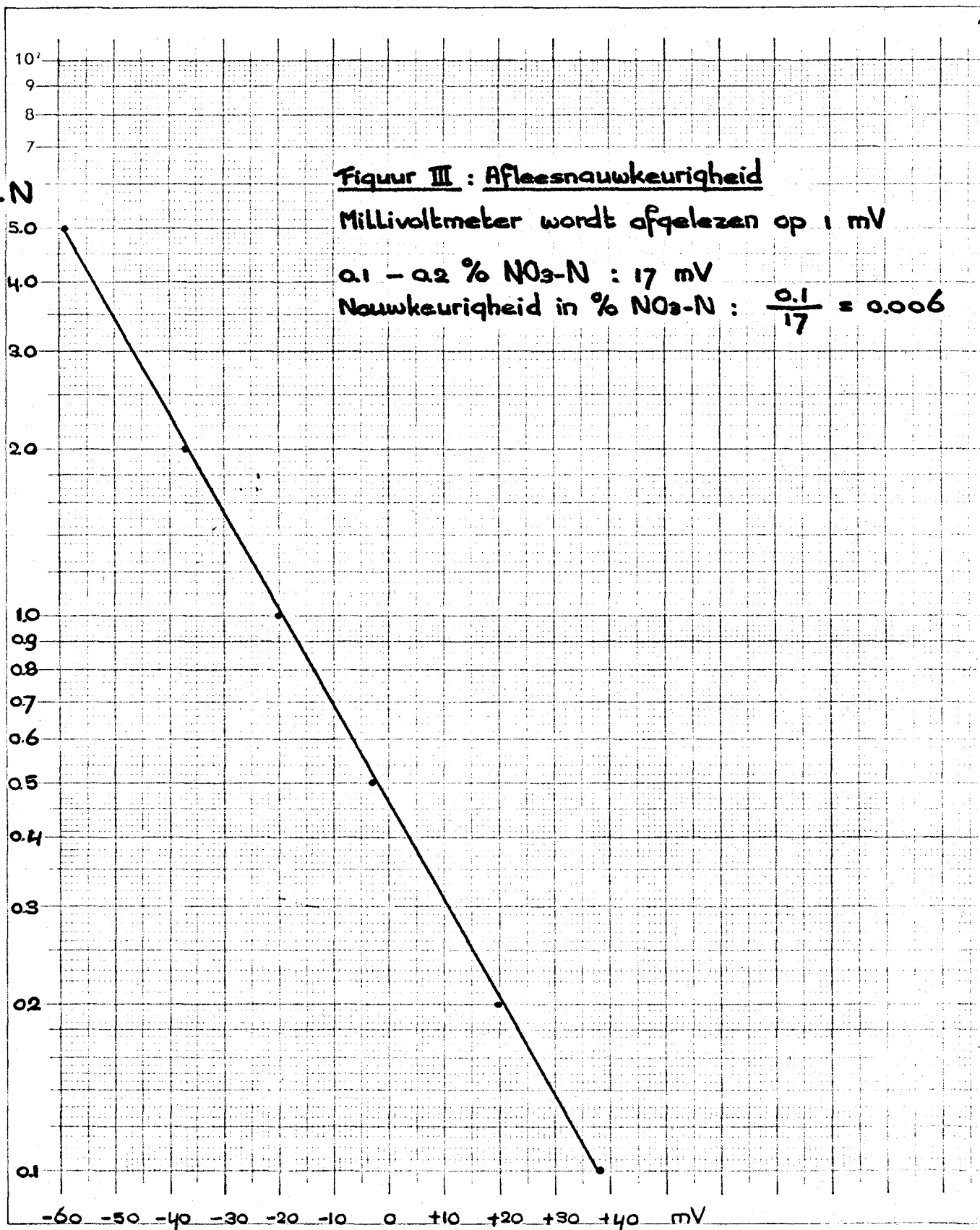
%NO₃-N

Figuur II:

standaardlijn van 0.001 - 10.0 % NO₃-N, door
1:1 vermenigvuldiging overeenkomend met 0.0005 - 5 %.



% NO₃-N



NITRAAT BEPALINGApparatuur:

stopflesjes, wijdmonds ± 150 ml.
filtreerpapier, Whatman No. 540 Ø 125 cm.
erlenmeyers, 100 ml.
erlenmeyers, 200 ml met ingeslepen stop.
stoomstraaldestillatieapparaat, Büchi.
bekerglaasjes, 100 ml.
maatkolffjes, 25 ml.
colorimeter, Kipp of,
spektrofotometer, Zeiss PMQ II.

Reagentia:

natronloog, NaOH; 0,2 n; p.a.:
los 8,0 g NaOH op tot 1 l in gedem. water.
natronloog, NaOH; 0,4 n; p.a.:
los 16 g NaOH op tot 1 l in gedem. water.
extractieoplossing:
Los op tot 1 liter met gedem. water, 8 g Ag₂SO₄ p.a. en
40 g CuSO₄ · 5 H₂O p.a. Filtreer zo nodig.
Xyleneloplossing:
Los 2.5 gr orthoxylenol (Merck art. No. 8680) op tot
100 ml in NaOH 0.2 n. Deze oplossing steeds opnieuw
maken; slecht houdbaar.
verdund zwavelzuur:
Voeg aan 280 ml gedem. water toe 720 ml gec. H₂SO₄
(s.g. 1.84; p.a.).
ethylalcohol; 96%.
hoofdstandaardoplossing, 400 dpm NO₃:
0.6520 g kaliumnitraat, KNO₃, p.a. oplossen in en
aanvullen met gedem. water tot 1,0 liter.
De oplossing bewaren in een polyaethyleen fles.

standaardoplossingen:

- 0 dpm nitraat; 0,0 ml van de hoofdstandaardoplossing
afpipetteren en aanvullen met
gedem. water tot 200,0 ml.
Bewaren in een polyaethyleen fles.
- 20 dpm nitraat; 10,0 ml idem.
- 50 dpm nitraat; 25,0 ml van de standaardoplossing
afpipetteren en aanvullen met
gedem. water tot 200,0 ml.
Bewaren in een polyaethyleen fles.
- 100 dpm nitraat; 50,0 ml idem
- 150 dpm nitraat; 75,0 ml idem
- 200 dpm nitraat; 100,0 ml idem

Uitvoering van de analyse:

Weeg 0.5 - 3 gr. luchtdroog fijn planten materiaal af in stopflesjes en voeg 50.0 ml extractieoplossing toe en schud gedurende 30 minuten. Filtreer over Whatman No. 540. Neem een blanco bepaling mee. Pipetteer 10.0 ml van het filtraat in een erlenmeyer van 200 ml met ingeslepen stop. Bij hoge nitraat gehalten minder afpipetteren en tot 10.0 ml aanvullen met extractieoplossing. Pipetteer van de standaarden 5.0 ml en vul eveneens tot 10,0 ml aan met extractieoplossing. Voeg achtereenvolgens toe: 2 ml xylenoloplossing en 40 ml verdund zwavelzuur. Zwenk om. Laat de oplossing 30 min. staan. Het openen van de erlenmeyers dient vanaf deze toevoegingen zoveel mogelijk te worden bekort, omdat door de nitrering het vluchtige nitroxyleneol ontstaat. Na $\frac{1}{2}$ uur staan 100 ml gedemineraliseerd water toevoegen en afkoelen. Voor de destillatie 15 ml afpipetteren en met 3 ml ethylalcohol 96% en wat gedemineraliseerd water overspoelen in het destillatie apparaat. Vervolgens wordt $1\frac{1}{2}$ min. overgedestilleerd; waarbij wordt opgevangen in 2.5 ml NaOH 0.4 n in een maatkolfje van 25 ml.

Na nogmaals 3 ml ethylalcohol te hebben toegevoegd, wordt nog 1 min. nagedestilleerd.

Aanvullen met gedemineraliseerd water. De kleurintensiteit bepalen t.o.v. gedemineraliseerd water in 4 cm cuvetten bij 430 nm. De kleur is tenminste 24 uur constant.

Berekening van de uitkomsten:

De via de standaardcurve verkregen resultaten, standaarden uitgedrukt in mg NO₃ (resp. 0-0,10-0,25-0,50-0,75 en 1,00 mg NO₃), $\frac{50 \times 100 \times (\text{event. verdunning})}{10 \times \text{afgewogen gewas in mg}}$ = % NO₃ in luchtdroog materiaal.

Nitraatbepaling voor het laboratorium voor gewasanalyseReagentia:

0,2 mol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 27,6 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/1$ of

0,2 mol KH_2PO_4 = 27,2 g $\text{KH}_2\text{PO}_4/1$

Standaardoplossing:

Maak met H_2O ged.:

Stock I = 20,222 g $\text{KNO}_3/1$ = 200 mmol $\text{NO}_3^-/1$ = 12400 dpm NO_3 = 10.000 mmol NO_3^-/kg gewas

Stock II = 6,067 g $\text{KNO}_3/1$ = 60 mmol $\text{NO}_3^-/1$ = 3720 dpm NO_3 = 3.000 mmol NO_3^-/kg gewas

Standaardreeks:

pipetteer van stock I 100 ml in 1 l kolf, aanvullen

						III = 1000 mmol NO_3/kg gewas
"	"	"	II	"	"	, aanvullen
						IV = 300 mmol NO_3/kg gewas
"	"	"	III	"	"	, aanvullen
						V = 100 mmol NO_3/kg gewas
"	"	"	IV	"	"	, aanvullen
						VI = 30 mmol NO_3/kg gewas
"	"	"	V	"	"	, aanvullen
						VII = 10 mmol NO_3/kg gewas
"	"	"	VI	"	"	, aanvullen
						VIII = 3 mmol NO_3/kg gewas
"	"	"	VII	"	"	, aanvullen
						IX = 1 mmol NO_3/kg gewas

Standaardreeks bevat 0,02 - 200 mmol $\text{NO}_3/1$ = 1 - 10.000 mmol NO_3/kg gewas.

Extractie

Schud 0,500 g gewas met 25 ml H_2O gedurende een half uur in de schud-machine.

Uitvoering:

Pipetteer 10 ml van het extract in een bekerglaasje van 100 of 50 ml, voeg toe 10 ml 0,2 mol. fosfaat. Daarna 1 lepeltje vochtige hars toevoegen en roeren met een magnetische waterroerder. Lees nu millivolts af, d.w.z. wacht bij monsters met hoog NO_3 -gehalte (lage mV) 3 gelijke periodes af,

(4,5 sec.) en bij monsters met laag NO_3 (beneden standaardpunt 100 mmol NO_3/kg gewas) 6 gelijke periodes (9 sec.).

Maak een ijklijn op semi-logaritmisch papier en lees het gehalte af.

De ijklijn is recht van ≈ 10 - 1000 mmol NO_3/kg gewas.

Bereiding van de hars:

Bezet een H^+ -hars met Al, door 1 nacht te laten staan met verzadigde oplossing $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Hierna uitspoelen met H_2O tot SO_4^{2-} -vrij.

Oude hars regenereren door 1 nacht te laten staan in 4n H_2SO_4 , uitspoelen met H_2O tot zuurvrij en opnieuw bezetten met Al^{+++} .

Bylage III

concentratie meetion : c_m waardigheid meetion : z_m
concentratie storend ion : c_s waardigheid storend ion : z_s

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\text{e}} \text{ meting in } 0.1 \text{ n KNO}_3 \rightarrow E_1 = -76.2 \text{ mV} \\ 2^{\text{e}} \text{ meting in } 0.1 \text{ n KJ} \rightarrow E_2 = -155.5 \text{ mV} \end{array} \right\} E_1 - E_2 = +79.3 \text{ mV}$$

$$c_{m1} = 0.1 \quad c_{s1} = 0$$

$$c_{m2} = 0 \quad c_{s2} = 0.1 \quad \gamma = 0.1 \quad f = 0.76 \quad z_m = z_s = 1$$

$$E_1 = E_0 - 59.16 \log \left\{ f_{cm1} + k (f_{cs1})^{z_m/z_s} \right\}$$

$$E_2 = E_0 - 59.16 \log \left\{ f_{cm2} + k (f_{cs2})^{z_m/z_s} \right\}$$

$$E_1 - E_2 = -59.16 \log \left\{ f_{cm1} + k (f_{cs1})^{z_m/z_s} \right\} + 59.16 \log \left\{ f_{cm2} + k (f_{cs2})^{z_m/z_s} \right\}$$

$$E_1 - E_2 = 59.16 \log \frac{f_{cm2} + k (f_{cs2})^{z_m/z_s}}{f_{cm1} + k (f_{cs1})^{z_m/z_s}}$$

$$+79.3 = 59.16 \log \frac{0.76 \times 0 + k \times 0.76 \times 0.1}{0.76 \times 0.1 + k \times 0.76 \times 0}$$

$$+79.3 = 59.16 \log k$$

$$\log k = 1.3404$$

$$\underline{k = 21.9}$$

selectiviteitsconstante van jodide : 21.9

Lab.nr.	% Cl	% NO ₃ -N	Lab.nr.	% Cl	% NO ₃ -N	Lab.nr.	% Cl	% NO ₃ -N
8041	2,18	0,28	8395	2,80	1,79	8609	1,09	0,01
8042	3,53	0,39	8396	2,41	1,85	8610	0,89	0,02
8043	4,27	0,33	8397	1,29	1,04	8611	1,06	0,02
8044	3,37	0,29	8398	3,81	1,67	8612	1,77	0,05
8045	5,19	0,26	8399	3,50	1,84	8942	1,44	0,56
8046	2,97	0,33	8400	3,16	1,72	8943	2,14	0,10
8047	4,61	0,31	8401	2,85	1,98	8947	2,98	1,06
8048	2,74	0,35	8402	2,54	1,71	8948	1,47	0,51
8049	3,11	0,27	8403	3,64	1,68	8949	3,25	1,58
8050	0,79	0,64	8404	3,19	1,86	8950	3,32	1,69
8051	0,57	0,59	8405	3,06	1,79	8951	3,76	1,43
8052	3,01	0,42	8406	3,07	0,96	8952	4,47	1,38
8053	4,59	0,37	8407	2,66	0,89	8953	4,12	1,43
8054	1,58	0,35	8408	2,45	0,09	8954	4,83	1,39
8055	1,22	0,31	8409	1,29	1,57	8955	5,39	1,39
8056	1,09	0,25	8410	2,24	1,90	8956	5,13	1,44
8057	0,57	0,42	8411	0,22	0,91	8957	4,67	1,34
8153	0,04	2,24	8412	0,71	1,50	8958	5,11	1,22
8154	0,88	2,15	8413	1,65	2,25	8959	3,16	1,69
8155	1,14	2,34	8414	0,12	0,61	8960	2,87	1,98
8156	1,69	2,08	8415	0,15	0,67	8961	4,36	1,52
8161	0,15	1,61	8416	0,25	1,03	8962	4,88	1,44
8162	0,70	1,73	8417	1,01	2,07	8963	3,64	1,68
8163	1,47	0,74	8418	0,08	0,51	8964	3,34	1,57
8164	2,47	0,74	8419	0,09	0,59	8965	3,77	1,49
8169	0,05	1,40	8420	0,12	0,67	8966	3,55	1,46
8170	0,98	1,29	8421	0,28	0,84	8996	1,41	0,80
8171	1,51	1,19	8422	0,34	1,43	8997	1,88	0,62
8172	2,93	0,92	8423	0,85	2,42	8998	2,25	0,55
8198	0,85	0,37	8424	0,81	0,26	8999	2,57	0,59
8199	1,24	0,46	8425	0,06	0,46	9000	3,18	0,57
8200	1,52	0,41	8426	0,08	0,59	9001	2,95	0,41
8201	1,79	0,37	8427	0,10	0,67	9027	0,46	0,99
8202	1,99	0,36	8428	0,14	0,88	9028	0,27	0,98
8203	2,40	0,37	8429	0,13	1,27	9029	0,75	1,18
8204	1,80	0,36	8430	0,40	2,23	9030	1,24	0,99
8205	2,00	0,44	8431	0,82	0,22	9031	0,73	1,03
8206	0,69	0,59	8593	0,94	0,02	9032	1,26	1,05
8207	0,94	0,57	8594	0,64	0,01	9033	1,26	0,87
8208	1,26	0,56	8595	0,83	0,02	9034	2,04	0,78
8209	1,91	0,55	8596	1,07	0,01	9035	1,48	0,95
8210	2,59	0,49	8597	1,60	0,06	9036	1,80	0,97
8211	3,76	0,52	8598	1,06	0,02	9037	0,39	1,20
8212	2,52	0,52	8599	0,70	0,01	9038	0,33	1,28
8213	3,55	0,47	8600	0,97	0,02	9039	0,98	1,07
8387	2,46	0,13	8601	1,16	0,02	9040	1,35	0,96
8388	3,50	1,06	8602	1,84	0,06	9041	0,24	1,04
8389	2,23	0,87	8603	0,97	0,02	9042	0,18	1,05
8390	3,30	1,62	8604	0,73	0,01	9043	0,22	0,97
8391	2,81	1,94	8605	1,00	0,03	9044	0,22	0,88
8392	2,23	1,27	8606	1,19	0,02	9045	0,49	0,28
8393	3,29	1,62	8607	1,59	0,07	9046	0,56	0,23
8394	2,86	1,79	8608	0,89	0,02	9047	0,76	0,22

Bylage V

Berekening CL-storing

$$k = 5 \times 10^{-3}$$

NO₃-gehalte : 0.26 g N/100 g gewas

CL -gehalte : 5.19 g N/100 g gewas

$$0.26 \text{ g N/100 g gewas} \approx \frac{0.26}{14} \times \frac{1}{5} \text{ qmol NO}_3/\text{L} \approx 0.0037 \text{ qmol NO}_3/\text{L}$$

$$5.19 \text{ g CL/100 g gewas} \approx \frac{5.19}{35.5} \times \frac{1}{5} \text{ qmol CL/L} = 0.0292 \text{ qmol CL/L}$$

$$f_{\text{CL}} = f_{\text{NO}_3}$$

$$E = E_0 - 59.16 \log(a_{\text{NO}_3^-} + k \cdot a_{\text{CL}^-})$$

$$E = E_0 - 59.16 \log(0.0037 + 0.005 \times 0.0292)$$

$$E = E_0 - 59.16 \log(0.0037 + 0.000146)$$



positieve fout door aanwezigheid van CL⁻ : 3.9 %

$$\text{fout in \% NO}_3\text{-N} : 3.9 \times 0.26 \times 10^{-2} = 0.01$$

Lab.nr.	% NO ₃ -N		Lab.nr.	% NO ₃ -N	
	electrode	xylenolmethode		electrode	xylenolmethode
5673	0,52	0,48	6356	0,26	0,28
5674	0,34	0,30	6357	0,50	0,56
5675	0,36	0,50	6358	0,76	0,65
5676	0,34	0,28	6359	0,03	0,03
5677	0,41	0,38	6360	0,12	0,12
5678	0,37	0,31	6361	0,35	0,36
5679	0,32	0,22	6362	0,67	0,68
5680	0,28	0,25	6363	1,09	1,12
5681	0,22	0,24	6364	1,30	1,33
5682	0,34	0,32	6672	0,38	0,38
5683	0,52	0,52	6673	0,42	0,40
5684	0,64	0,49	6690	0,48	0,61
5685	0,42	0,38	6691	0,82	0,83
5686	0,30	0,31	6224	0,68	0,61
5687	0,36	0,36	6226	0,40	0,37
5688	0,36	0,35	6227	0,36	0,32
5689	0,26	0,25	6228	0,38	0,36
5690	0,16	0,11	6229	0,45	0,34
6230	0,43	0,42	5556	0,08	0,09
6231	0,43	0,41	5557	0,05	0,06
6240	0,85	0,86	6224	0,59	0,61
6241	0,85	0,84	6226	0,35	0,37
6242	0,79	0,76	6227	0,33	0,32
6243	0,76	0,72	6228	0,35	0,36
6244	0,85	0,84	6229	0,34	0,34
6245	0,94	1,08	6862	0,07	0,06
6246	0,79	0,78	6863	0,25	0,26
6247	0,82	0,84	6864	0,44	0,54
6313	0,73	0,84	6865	0,56	0,59
6347	1,45	1,54	6866	0,07	0,05
6348	0,84	1,00	6867	0,20	0,21
6387	0,86	0,88	6868	0,33	0,33
6388	0,43	0,48	6869	0,48	0,48

Lab.nr.	% NO ₃ -N	
	electrode	xylenolmethode
7606	0,68	0,67
7607	0,22	0,23
7608	0,18	0,18
7609	0,13	0,12
7610	0,24	0,25
7611	0,14	0,15
7612	0,10	0,11
7613	0,11	0,10
7614	0,08	0,09
7615	0,16	0,16
7616	0,08	0,08
7617	0,46	0,50
7618	0,22	0,20
7619	0,28	0,31
7620	0,24	0,21
6674	0,48	0,46
6675	0,48	0,44
6676	0,48	0,45
6677	0,48	0,44
6678	0,47	0,43
6679	0,38	0,35
6680	0,38	0,36
6681	0,47	0,43
6682	0,38	0,35
6683	0,41	0,38
6684	0,32	0,35
6685	0,41	0,36
6686	0,42	0,38
6687	0,47	0,45
6688	0,38	0,34
6689	0,30	0,35
81	0,37	0,41
82	0,06	0,05
83	0,65	0,70
84	0,02	0,00
85	0,85	0,96

NITRAAT BEPALINGApparatuur

Schudmachine, G.F.L. horizontaal roterend, slaglengte 30 mm, voorzien van uurwerkschakelaar.

Filtreerpapier, Whatman no. 540 \varnothing 12,5 cm.

Nitraatelectrode, vloeistofelectrode Corning catalogusnr. 476134.

Referentieëlectrode, calomel Corning catalogusnr. 476109.

Millivoltmeter, digitaal Corning model 101.

Reagentia

kaliumbifosfaat, KH_2PO_4 0,2 m

Los 27,2 g kaliumbifosfaat p.a. op in 1 liter gedemineraliseerd water.

hoofdstandaardoplossing, 10 % $\text{NO}_3\text{-N}$ \approx 142,85 mmol NO_3/L

2,8886 g kaliumnitraat, KNO_3 p.a. oplossen in en aanvullen tot 200,0 ml met gedemineraliseerd water.

tussenstandaardoplossing A, 1 % $\text{NO}_3\text{-N}$ \approx 14,285 mmol NO_3/L

20,0 ml van de hoofdstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen tot 200,0 ml met gedemineraliseerd water.

tussenstandaardoplossing B, 0,1 % $\text{NO}_3\text{-N}$ \approx 1,4285 mmol NO_3/L

10,0 ml van de tussenstandaardoplossing A afpipetteren en aanvullen tot 100,0 ml met gedemineraliseerd water.

standaardoplossingen, 0,01 - 5,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$

0,01 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 10,0 ml van de tussenstandaardoplossing B afpipetteren en aanvullen tot 100,0 ml met gedemineraliseerd water.

0,02 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 20,0 ml idem

0,05 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 5,0 ml van de tussenstandaardoplossing A afpipetteren en aanvullen tot 100,0 ml met gedemineraliseerd water.

0,10 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 10,0 ml idem

0,20 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 20,0 ml idem

0,50 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 5,0 ml van de hoofdstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen tot 100,0 ml met gedemineraliseerd water

1,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 10,0 ml idem

2,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 20,0 ml idem

5,00 % $\text{NO}_3\text{-N}$: 50,0 ml idem

Vullen van de elektrodenreferentieëlectrode:

Vul deze elektrode regelmatig opnieuw. Verwijder de oude vloeistof en het vaste KCL. Spoel de elektrode met gedemineraliseerd water en spoel dan voor met verzadigde KCL-oplossing. Breng in de elektrode wat vast KCL en vul de elektrode met verzadigde KCL-oplossing. (Oorspronkelijk bevat de Corning referentieëlectrode 476109 4 m KCL. Het vullen met verzadigde KCL-oplossing leek echter handiger en was zonder meer mogelijk).

selectieve elektrode:

Vul deze opnieuw, wanneer de elektrode bijna leeg is of niet goed functioneert. Schroef het membraandopje van de elektrode. Demonsteer nu de gehele elektrode en verwijder alle oude vloeistof. Na het schoonmaken het onderste gedeelte van de elektrode in elkaar schroeven. Met pipetje 0,4 ml vloeistof (specifiek voor NO₃-elektrode) toevoegen. Daarna het bovenste deel van de elektrode bevestigen.

Zorg er steeds voor het membraan niet aan te raken!

Uitvoering van de analyse:

Luchtdroog gemalen gewas en gedemineraliseerd water in de verhouding 1 : 50 (1 g gewas : 50 ml water) gedurende 30 minuten schudden met behulp van de schudmachine. Bij elke serie een standaardmonster meenemen. Filtreren over Whatman no. 540. Van de filtraten en standaarden een 1 : 1 vermenging maken met KH₂PO₄ 0,2 m. Meestal kan volstaan worden met de standaardlijn van 0,10 - 5,00 % NO₃-N. Indien nodig kunnen ook de standaarden 0,01 - 0,05 % NO₃-N worden meegenomen. In de vermenging het NO₃-gehalte bepalen met behulp van de nitraatelektrode. Aflezen in mV, wanneer de uitslag redelijk stabiel is. Electrometer instellen op mV en rate control instellen op éénmaal oplichten per 1½ seconde. Alle andere controles van de electrometer hebben bij mV-aflezing geen functie. Aangezien de meting afhankelijk is van de temperatuur, moeten alle meetoplossingen ongeveer dezelfde temperatuur hebben. Eventuele verdunningen maken met gedemineraliseerd water. Uit deze verdunningen een 1 : 1 vermenging maken met KH₂PO₄.

Raadpleeg voor nadere bijzonderheden omtrent de bediening van de electrometer de handleiding.

Berekening van de uitkomsten:

De ijkcurve uitzetten op half-logaritmisch papier, waarbij op de mm-verdeling de millivolts worden uitgezet en op de logaritmische verdeling de concentratie in % $\text{NO}_3\text{-N}$. De via de ijkcurve verkregen resultaten staan in g $\text{NO}_3\text{-N}$ per 100 g luchtdroog gewas.

Berekening in mmol NO_3 per kg gewas : $\frac{10000}{14}$.

0,01 - 1,00 % NO ₃ -N			1,00 - 3,00 % NO ₃ -N		
Lab.nr.	% NO ₃ -N		Lab.nr.	% NO ₃ -N	
	enkelvoud	duplo		enkelvoud	duplo
9336	0,48	0,51	9335	1,43	1,45
9337	0,50	0,49	9357	1,92	1,85
9338	0,48	0,45	9358	1,35	1,29
9306	0,14	0,14	9359	1,24	1,14
9307	0,16	0,15	9360	1,14	1,14
9308	0,06	0,06	9361	1,92	1,92
9309	0,05	0,05	9362	2,16	2,18
9192	0,10	0,11	9363	2,34	2,44
9195	0,61	0,61	9364	2,25	2,25
9196	0,75	0,79	9365	2,25	2,25
9094	0,12	0,13	9366	2,07	2,08
9095	0,37	0,37	9367	2,07	2,00
8627	0,92	0,89	9368	2,16	2,18
8629	0,86	0,83	9369	1,85	1,85
8630	0,92	0,89	9370	2,43	2,34
8173	0,45	0,43	9371	1,92	1,85
8174	0,41	0,40	9372	2,16	2,25
8175	0,29	0,29	9373	2,34	2,34
8041	0,27	0,25	9374	2,08	2,07
8042	0,36	0,34	9375	2,34	2,25
8043	0,31	0,29	9376	1,85	1,85
8044	0,28	0,25	9377	2,34	2,34
8045	0,24	0,23	9378	1,92	1,85
8046	0,31	0,30	9379	2,16	2,18
8047	0,30	0,26	9380	2,16	2,18
8048	0,34	0,30	9381	2,25	2,18
8049	0,24	0,25	9392	2,16	2,08
8050	0,58	0,60	9383	2,16	2,25
8051	0,58	0,51	9384	2,75	2,64
8052	0,39	0,38	9385	2,25	2,18
8053	0,39	0,27	9386	2,00	1,92
8054	0,35	0,30	9193	1,12	1,08
8055	0,28	0,27	9194	1,22	1,22
8056	0,24	0,22	9197	1,84	1,78
8057	0,39	0,38	8628	1,36	1,36